

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

24. 6. 2004

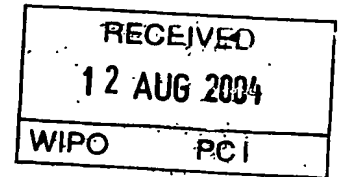
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 6月27日

出願番号
Application Number: 特願2003-184625
[ST. 10/C]: [JP 2003-184625]

出願人
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

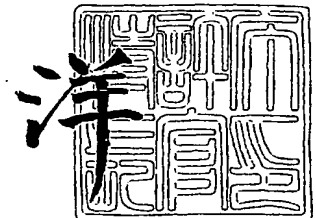


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願

【整理番号】 2037150017

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/36

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

 【氏名】 宇賀治 正弥

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内

 【氏名】 美濃 辰治

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

 【氏名】 柴野 靖幸

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

 【氏名】 伊藤 修二

【特許出願人】

 【識別番号】 000005821

 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100072431

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 石井 和郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100117972

【弁理士】

【氏名又は名称】 河崎 眞一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066936

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0114078

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体電解質およびそれを用いた全固体電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 窒化リン酸リチウムとリチウム酸素酸塩の窒化物とを含むことを特徴とする固体電解質。

【請求項 2】 前記リチウム酸素酸塩の窒化物が、Si、B、Ge、Al、C、Ga および S からなる群より選択される少なくとも 1 種の原子を含むことを特徴とする請求項 1 記載の固体電解質。

【請求項 3】 前記固体電解質が、前記窒化物を 1～99 モル%含有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の固体電解質。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれかに記載の固体電解質を用いたことを特徴とする全固体電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、全固体電池に関し、特に、全固体薄膜リチウム二次電池に用いられる固体電解質に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、パーソナルコンピュータおよび携帯電話などのポータブル機器の開発にともない、その電源として用いられる電池の需要は非常に大きくなっている。特に、リチウム二次電池は、リチウムが小さな原子量および大きなイオン化エネルギーを有することから、高エネルギー密度を有する電池として各方面で盛んに研究が行われている。

【0003】

このような電池では、電解質が液体であるため、電解質による電池の漏液などの問題があり、これを完全に解決することは難しい。さらに、リチウム二次電池はエネルギー密度が高いため、電池に異常が生じた際には電池が発熱する可能性がある。そのため、電解質は不燃性である必要がある。

【0004】

こうした問題を解決する方法として、電解質が固体電解質である全固体電池を用いることが挙げられる。この電池の構成要素はすべて固体であるため、電池の信頼性が向上するだけでなく、電池をより小型化および薄型化することが可能となる。したがって、リチウム二次電池の場合でも、不燃性の固体材料で構成される固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池の開発が望まれている。

【0005】

全固体リチウム二次電池の固体電解質としては、例えば、ハロゲン化リチウム、窒化リチウム、リチウム酸素酸塩、およびこれらの誘導体などが知られている。例えば、特許文献1では、オルトリン酸リチウム (Li_3PO_4) に窒素を導入して得られる窒化リン酸リチウム ($\text{Li}_x\text{P O}_y\text{N}_z$: 式中、 x 、 y および z は $x = 2.8$ 、 $3z + 2y = 7.8$ を満たす。) が、酸化物系の材料にも関わらず、 $1 \sim 2 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ と非常に高いリチウムイオン伝導性を有することが開示されている。

【0006】

【特許文献1】

米国特許第 5, 597, 660 号明細書

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、上記の窒化リン酸リチウムを湿潤雰囲気下に放置すると、窒化リン酸リチウムが水分と反応して、固体電解質膜のイオン伝導性が著しく低下するという問題がある。これは、窒化リン酸リチウムが分解することに由来する。

【0008】

このように固体電解質が劣化することにより、イオン伝導性が低下し、内部インピーダンスが増加するため、全固体リチウム二次電池の充放電特性、保存特性および充放電サイクル特性などが低下する。

そこで、本発明は、上記従来の問題を解決するため、湿潤雰囲気下において劣化しにくい固体電解質を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の固体電解質は、窒化リン酸リチウムとリチウム酸素酸塩の窒化物とを含むことを特徴とする。

前記リチウム酸素酸塩の窒化物が、Si、B、Ge、Al、C、GaおよびSからなる群より選択される少なくとも1種の原子を含むことが好ましい。

前記固体電解質が、前記窒化物を1～99モル%含有することが好ましい。

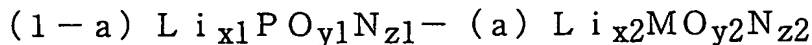
また、本発明の全固体電池は、上記の固体電解質を用いたことを特徴とする。

【0010】**【発明の実施の形態】**

本発明に係る固体電解質は、窒化リン酸リチウム ($\text{Li}_{x1}\text{PO}_{y1}\text{N}_{z1}$) とリチウム酸素酸塩の窒化物 ($\text{Li}_{x2}\text{MO}_{y2}\text{N}_{z2}$) を含有することによって構成される。なお、リチウム酸素酸塩の窒化物は、リチウム酸素酸塩の酸素の一部が窒素化されたものである。

【0011】

すなわち、本発明に係る固体電解質は、式(1)：



(式中、 $x1$ は $x1=2.6\sim3.0$ を、 $y1$ は $y1=3.0\sim4.0$ を、 $z1$ は $z1=0.1\sim0.6$ を、 a は $a=0.01\sim0.99$ を満たす。)で表される。

【0012】

前記窒化リン酸リチウムにおけるLi(リチウム)、P(リン)、O(酸素)およびN(窒素)の価数は、それぞれ+1価、+5価、-2価および-3価である。

【0013】

固体電解質が窒化リン酸リチウム単独からなる場合、この固体電解質を湿潤雰囲気に放置すると、窒化リン酸リチウムは水分と容易に反応し、固体電解質のイオン伝導性が著しく低下する。これは、窒化リン酸リチウムに含まれる一部のP(リン)が、大気中の水分と反応し+5価から還元されることに起因する。

【0014】

これに対し、本発明では、窒化リン酸リチウムからなる固体電解質にさらにリチウム酸素酸塩の窒化物を含有させることにより、固体電解質の構造が安定化し、Pの耐還元性が向上する。このため、窒化リン酸リチウム中のPを+5価の状態に保持し、湿潤雰囲気下における固体電解質のイオン伝導性の低下を抑制することができる。

【0015】

前記リチウム酸素酸塩の窒化物 ($\text{Li}_{x2}\text{MO}_{y2}\text{N}_{z2}$) における原子Mとしては、例えば、Si (ケイ素)、B (ホウ素)、Ge (ゲルマニウム)、Al (アルミニウム)、C (炭素)、Ga (ガリウム) およびS (硫黄) からなる群より選択される少なくとも一種が挙げられる。もちろん、本発明の効果を損なわない範囲で、これら以外の原子を含むリチウム酸素酸塩の窒化物を用いてもよい。リチウム酸素酸塩の窒化物は1種類でも、2種類以上の混合物でもよい。

【0016】

なお、式(1)中の $x2$ 、 $y2$ 、 $z2$ は原子Mにより変化する。

原子MがSiの場合、例えば、 Li_4SiO_4 の窒化物 ($\text{Li}_{x2}\text{SiO}_{y2}\text{N}_{z2}$: $x2$ 、 $y2$ および $z2$ は、それぞれ $x2=3.6\sim4.0$ 、 $y2=3.0\sim4.0$ 、 $z2=0.01\sim0.50$ を満たす。) や Li_2SiO_3 の窒化物 ($\text{Li}_{x2}\text{SiO}_{y2}\text{N}_{z2}$: $x2$ 、 $y2$ および $z2$ は、それぞれ $x2=1.6\sim2.0$ 、 $y2=2.0\sim3.0$ 、 $z2=0.01\sim0.50$ を満たす。) が挙げられる。これら以外には、 $\text{Li}_{2a/b}\text{SiO}_{(2b+a)/b}$ ($a\text{Li}_2\text{O}-b\text{SiO}_2$) (式中、 a および b は、 $a>0$ 、 $b>0$ を満たす。ただし、 $a=1.0$ と $b=1.0$ の組み合わせ、および $a=2.0$ と $b=1.0$ の組み合わせを除く。) の窒化物 ($\text{Li}_{2a/b-c}\text{SiO}_{(2b+a)/b-d}\text{N}_e$: $a\sim e$ は、それぞれ $a>0$ 、 $b>0$ 、 $0<c<0.4$ 、 $0<d<1.0$ 、 $0.01<e<0.50$ を満たす。) が挙げられる。

【0017】

原子MがBの場合、例えば、 LiBO_2 の窒化物 ($\text{Li}_{x2}\text{BO}_{y2}\text{N}_{z2}$: $x2$ 、 $y2$ および $z2$ が、それぞれ $x2=0.6\sim1.0$ 、 $y2=1.0\sim2.0$ 、 $z2=0.01\sim0.50$ を満たす。) が挙げられる。これ以外には、 $\text{Li}_{a/b}\text{BO}_{(3b+a)/2b}$ ($a\text{Li}_2\text{O}-b\text{B}_2\text{O}_3$) (式中、 a および b は、 $a>0$ 、 $b>0$ を

満たす。ただし、 $a=1.0$ と $b=1.0$ の組み合わせを除く。)の窒化物 ($\text{Li}_{a/b-c}\text{BO}_{(3b+a)/2b-d}\text{Ne}$: $a \sim e$ は、それぞれ $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $0 < c < 0.4$ 、 $0 < d < 1.0$ 、 $0.01 < e < 0.50$ を満たす。)が挙げられる。

【0018】

原子MがGeの場合、例えば、 Li_2GeO_3 の窒化物 ($\text{Li}_{x2}\text{GeO}_{y2}\text{N}_{z2}$: $x2$ 、 $y2$ および $z2$ が、それぞれ $x2=1.6 \sim 2.0$ 、 $y2=2.0 \sim 3.0$ 、 $z2=0.01 \sim 0.50$ を満たす。)や Li_4GeO_4 の窒化物 ($\text{Li}_{x2}\text{GeO}_{y2}\text{N}_{z2}$: $x2$ 、 $y2$ および $z2$ が、それぞれ $x2=3.6 \sim 4.0$ 、 $y2=3.0 \sim 4.0$ 、 $z2=0.01 \sim 0.50$ を満たす。)が挙げられる。

これら以外には、 $\text{Li}_{2a/b}\text{GeO}_{(2b+a)/b}$ ($a\text{Li}_2\text{O}-b\text{GeO}_2$) (式中、 a および b は、 $a > 0$ 、 $b > 0$ を満たす。ただし、 $a=1.0$ と $b=1.0$ の組み合わせ、および $a=2.0$ と $b=1.0$ の組み合わせを除く。)の窒化物 ($\text{Li}_{2a/b-c}\text{GeO}_{(2b+a)/b-d}\text{Ne}$: $a \sim e$ は、それぞれ $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $0 < c < 0.4$ 、 $0 < d < 1.0$ 、 $0.01 < e < 0.50$ を満たす。)が挙げられる。

【0019】

原子MがAlの場合、例えば、 LiAlO_2 の窒化物 ($\text{Li}_{x2}\text{AlO}_{y2}\text{N}_{z2}$: $x2$ 、 $y2$ および $z2$ が、それぞれ $x2=0.6 \sim 1.0$ 、 $y2=1.0 \sim 2.0$ 、 $z2=0.01 \sim 0.50$ を満たす。)や Li_5AlO_4 の窒化物 ($\text{Li}_{x2}\text{AlO}_{y2}\text{N}_{z2}$: $x2$ 、 $y2$ および $z2$ が、それぞれ $x2=4.6 \sim 5.0$ 、 $y2=3.0 \sim 4.0$ 、 $z2=0.01 \sim 0.50$ を満たす。)が挙げられる。

これら以外には、 $\text{Li}_{a/b}\text{AlO}_{(3b+a)/2b}$ ($a\text{Li}_2\text{O}-b\text{Al}_2\text{O}_3$) (式中の a および b は、 $a > 0$ 、 $b > 0$ を満たす。ただし、 $a=1.0$ と $b=1.0$ の組み合わせ、および $a=5.0$ と $b=1.0$ の組み合わせを除く。)の窒化物 ($\text{Li}_{a/b-c}\text{AlO}_{(3b+a)/2b-d}\text{Ne}$: $a \sim e$ は、それぞれ $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $0 < c < 0.4$ 、 $0 < d < 1.0$ 、 $0.01 < e < 0.50$ を満たす。)が挙げられる。

【0020】

原子MがCの場合、例えば、 Li_2CO_3 の窒化物 ($\text{Li}_{x2}\text{CO}_{y2}\text{N}_{z2}$: $x2$ 、 $y2$ および $z2$ が、それぞれ $x2=1.6 \sim 2.0$ 、 $y2=2.0 \sim 3.0$ 、 z

2=0.01~0.50を満たす。)が挙げられる。

【0021】

原子MがGaの場合、例えば、 $\text{Li}_x\text{GaO}_y\text{N}_z$ の窒化物 ($\text{Li}_x\text{GaO}_y\text{N}_z$: x 、 y および z が、それぞれ $x=0.6\sim1.0$ 、 $y=1.0\sim2.0$ 、 $z=0.01\sim0.50$ を満たす。)が挙げられる。

これ以外には、 $\text{Li}_{2a/b}\text{GaO}_{(2b+a)/b}$ ($a\text{Li}_2\text{O}-b\text{Ga}_2\text{O}_3$) (式中の a および b は、 $a>0$ 、 $b>0$ を満たす。ただし、 $a=1.0$ と $b=1.0$ の組み合わせを除く。)の窒化物 ($\text{Li}_{a/b-c}\text{GaO}_{(3b+a)/2b-d}\text{N}_e$: $a\sim e$ は、それぞれ $a>0$ 、 $b>0$ 、 $0<c<0.4$ 、 $0<d<1.0$ 、 $0.01<e<0.50$ を満たす。)が挙げられる。

【0022】

原子MがSの場合、例えば、 Li_2SO_4 の窒化物 ($\text{Li}_x\text{SO}_y\text{N}_z$: x 、 y および z が、それぞれ $x=1.6\sim2.0$ 、 $y=3.0\sim4.0$ 、 $z=0.01\sim0.50$ を満たす。)が挙げられる。

【0023】

前記リチウム酸素酸塩の窒化物 ($\text{Li}_x\text{MO}_y\text{N}_z$) における、Li (リチウム)、O (酸素) およびN (窒素) の価数は、それぞれ+1価、-2価および-3価であり、原子Mの価数は原子により異なる。前記原子MがSiの場合は+4価、Bの場合は+3価、Geの場合は+4価、Alの場合は+3価、Cの場合は+4価、Gaの場合は+3価、Sの場合は+6価である。

【0024】

また、前記固体電解質が、前記リチウム酸素酸塩の窒化物を1~99モル%含有することが好ましい。固体電解質中における窒化物が、1モル%未満の場合、リン原子の還元を十分に抑制することができない。また、前記窒化物を10~99モル%含むことがより好ましい。このとき、窒化リン酸リチウムとリチウム酸素酸塩は固溶体を形成し、電池内において化学的に安定な固体電解質が得られる。さらに、前記窒化物を10~50モル%含むことが特に好ましい。このとき、高いリチウムイオン伝導性を有する窒化リン酸リチウムを多く含むことにより、化学的に安定だけでなく、高いリチウムイオン伝導性を有する固体電解質が得

られる。

【0025】

また、前記リチウム酸素酸塩の窒化物 $Li_{x2}MO_{y2}N_{z2}$ 中の窒素 N の含有率が、前記窒化物に対して 1～50 原子%であることが好ましい。すなわち、前記リチウム酸素酸塩の窒化物 $Li_{x2}MO_{y2}N_{z2}$ 中の窒素 N の含有率が、前記窒化物を構成する原子 M に対して 1～50 原子%であることが好ましい。

【0026】

前記窒素の含有率が 1 原子%未満の場合、高いイオン伝導性を保持することができない。また、前記窒素の含有率が 50 原子%を超える場合、リチウム酸素酸塩の骨格構造が壊れることにより、イオン伝導性が低下する可能性がある。このような、イオン伝導性が低下した固体電解質を薄膜二次電池に用いると当該固体電解質の抵抗が大きくなるため、充放電特性が著しく損なわれる。

【0027】

本発明に係る固体電解質は、薄膜状であるのが好ましい。その膜厚は適宜制御することができるが、0.1～10 μm であるのが好ましい。

また、本発明に係る固体電解質は、結晶質または非晶質のどちらでもよい。

さらに、本発明に係る固体電解質としては、リチウム酸素酸塩の窒化物が窒化リン酸リチウム中に固溶した状態でもよい。また、リチウム酸素酸塩の窒化物と窒化リン酸リチウムとの混合物でもよい。

【0028】

本発明に係る固体電解質の作製方法としては、従来の窒化リン酸リチウム単体からなる固体電解質の場合と同様に、真空装置を用いて薄膜を作製する方法が挙げられる。もちろん、これ以外の方法を用いてもよい。

【0029】

薄膜の作製方法としては、例えば、マグネトロンまたは高周波などの手段により、ターゲットを窒素 (N_2) でスパッタするスパッタリング法や、蒸着法と窒素イオンを導入するイオンビーム照射とを組み合わせた方法が挙げられる。この蒸着法としては、抵抗により蒸着源を加熱して蒸着させる抵抗加熱蒸着法、電子ビームにより蒸着源を加熱して蒸着させる電子ビーム蒸着法、およびレーザーに

より蒸着源を加熱して蒸着させるレーザーアブレーション法などが挙げられる。

【0030】

このとき、ターゲットまたは蒸着源として、オルトリン酸リチウム (Li_3PO_4) 以外に、リチウム酸素酸塩の窒化物を作製するためのターゲットまたは蒸着源を用いる必要がある。

例えば、スパッタリング法の場合は、ターゲットとしてオルトリン酸リチウムとリチウム酸素酸塩とが用いられる。例えば、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法およびレーザーアブレーション法の場合は、蒸着源としてオルトリン酸リチウムとリチウム酸素酸塩とが用いられる。

【0031】

スパッタリング法および蒸着法のいずれの場合でも、窒素を導入することにより、オルトリン酸リチウムとリチウム酸素酸塩とをそれぞれ同時に窒化させることができるという利点がある。

【0032】

さらに、蒸着源としてオルトリン酸リチウムを用いた抵抗加熱蒸着法と蒸着源としてリチウム酸素酸塩を用いた電子ビーム蒸着法とを組み合わせてもよい。これ以外に抵抗加熱蒸着法とレーザーアブレーション法、および電子ビーム蒸着法とレーザーアブレーション法を組み合わせてもよい。

【0033】

また、リチウム酸素酸塩を単独のターゲットや蒸着源として用いてもよい。リチウム酸素酸塩をリン酸リチウムとともに所定の混合比で混合して得られたリチウム酸素酸塩とリン酸リチウムの混合物をターゲットや蒸着源としてもよい。

【0034】

本発明に係る全固体電池は、上記の固体電解質を用いることにより得られる。

本発明に係る固体電解質を用いた全固体電池の一例として、全固体薄膜リチウム二次電池の概略縦断面図を図2に示す。

全固体薄膜リチウム二次電池は、基板21、ならびに基板21上に設けられた第1集電体22、第1電極23、本発明に係る固体電解質24、第2電極25、および第2集電体26より構成される。なお、ここでは第1電極を正極層、第2

電極を負極層とするが、第1電極が負極層で、第2電極が正極層でも構わない。

【0035】

この電池は、真空装置を用いた薄膜作製方法により、基板21上から第1集電体22、第1電極23、固体電解質24、第2電極25、第2集電体26の順序で積層することにより得られる。もちろん、真空装置を用いた薄膜作製方法以外の方法でも構わない。さらに、第2集電体26の上に保護層として樹脂やアルミラミネートフィルムを配しても構わない。

基板21としては、例えば、アルミナ、ガラス、およびポリイミドフィルムなどの電気絶縁性基板、シリコンなどの半導体基板、アルミニウムおよび銅などの導電性基板を用いることができる。ここで、基板表面の表面粗さは小さい方が好ましいため、鏡面板などを用いることが有効である。

【0036】

基板21上に配される第1集電体22としては、例えば、白金、白金/パラジウム、金、銀、アルミニウム、銅、ITO（インジウム-錫酸化膜）など電子伝導性のある材料が用いられる。これら以外にも、電子伝導性を有し、且つ第1電極23と反応しない材料であれば、集電体として用いることができる。

この第1集電体22の作製方法としては、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、イオンビーム蒸着法、または電子ビーム蒸着法などが用いられる。ただし、基板21にアルミニウム、銅、ステンレスなどの導電性を有する材料を用いた場合は、第1集電体22は配置されなくてもよい。

【0037】

第1電極（正極層）23には、例えば、リチウム二次電池の正極材料として用いられるコバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）、ニッケル酸リチウム（ LiNiO_2 ）、およびマンガン酸リチウム（ LiMn_2O_4 ）、ならびに酸化バナジウム（ V_2O_5 ）、酸化モリブデン（ MoO_3 ）、硫化チタン（ TiS_2 ）などの遷移金属酸化物を用いることが好ましい。これら以外にも、リチウム二次電池の正極に用いられる材料であれば、第1電極23に用いることができる。

第1電極（正極層）23の作製方法としては、スパッタリング法や、抵抗加熱蒸着法、イオンビーム蒸着法、電子ビーム蒸着法、あるいはレーザーアブレーション

オン法などが用いられる。

固体電解質 24 としては、上述の本発明に係る固体電解質が用いられる。

【0038】

第2電極（負極層）25には、例えば、リチウム二次電池の負極材料として用いられるグラファイトおよびハードカーボンなどの炭素材料（C）、ならびにスズ合金（Sn）、リチウムコバルト窒化物（LiCoN）、リチウム金属（Li）、およびリチウム合金（例えば、LiAl）などを用いることが好ましい。これら以外にも、リチウム二次電池の負極に用いられる材料であれば、第2電極25に用いることができる。

第2電極（負極層）25の作製方法としては、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、イオンビーム蒸着法、電子ビーム蒸着法あるいはレーザーアブレーション法などが用いられる。

【0039】

第2集電体26としては、第1集電体22と同様の材料が用いられる。また、この第2集電体26の作製方法としては、第1集電体22と同様の方法が用いられる。

上記の全固体電池を複数個積層して積層電池を構成することも可能である。

また、本実施の形態では、本発明に係る全固体電池の一例として、全固体薄膜リチウム二次電池の場合を示したが、本発明は、この電池のみに限定されない。以下に、実施例を用いて本発明を説明するが、本発明はこれらのみに限定されない。

【0040】

【実施例】

《実施例1～10》

固体電解質を評価するための試験セルを以下に示す手順で作製した。試験セルの概略縦断面図を図1に示す。

【0041】

第1工程として、表面粗さが30nm以下の表面が酸化された鏡面のシリコン基板11における所定の位置に、20mm×10mmの大きさの窓を有するメタ

ルマスクを配置し、rfマグネトロンスパッタ法により白金からなる膜を形成し、膜厚 $0.5\mu\text{m}$ の白金集電体層12を得た。

【0042】

次に、第2工程として、上記で得られた白金集電体層12上に、 $15\text{mm}\times 15\text{mm}$ の大きさの窓を有するメタルマスクを配置し、rfマグネトロンスパッタ法により窒化リン酸リチウム ($\text{Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$) と表1に示すリチウム酸素酸塩の窒化物とからなる固体電解質薄膜を形成し、膜厚 $1.0\mu\text{m}$ の固体電解質層13を得た。

【0043】

【表1】

	リチウム酸素酸塩の窒化物
実施例1	$\text{Li}_{3.8}\text{SiO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$
実施例2	$\text{Li}_{1.8}\text{SiO}_{2.45}\text{N}_{0.3}$
実施例3	$\text{Li}_{0.8}\text{BO}_{1.45}\text{N}_{0.3}$
実施例4	$\text{Li}_{1.8}\text{GeO}_{2.45}\text{N}_{0.3}$
実施例5	$\text{Li}_{3.8}\text{GeO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$
実施例6	$\text{Li}_{0.8}\text{AlO}_{1.45}\text{N}_{0.3}$
実施例7	$\text{Li}_{4.8}\text{AlO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$
実施例8	$\text{Li}_{1.8}\text{CO}_{2.45}\text{N}_{0.3}$
実施例9	$\text{Li}_{0.8}\text{GaO}_{1.45}\text{N}_{0.3}$
実施例10	$\text{Li}_{1.8}\text{SO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$

【0044】

このとき、ターゲットとしてオルトリン酸リチウム (Li_3PO_4) と、表2に示すリチウム酸素酸塩とを用い、スパッタガスには窒素 (N_2) を使用した。rfマグネトロンスパッタ法の条件として、チャンバー内圧は 2.7Pa 、ガス導入量は 10sccm 、オルトリン酸リチウムのターゲットにおけるrfパワーは 200w 、およびスパッタ時間は2時間とした。また、固体電解質中のリチウム酸素酸塩の窒化物の含有量が20モル%となるように、リチウム酸素酸塩のターゲットのrfパワーを制御した。

【0045】

【表2】

	リチウム酸素酸塩
実施例 1	Li_4SiO_4
実施例 2	Li_2SiO_3
実施例 3	LiBO_2
実施例 4	Li_2GeO_3
実施例 5	Li_4GeO_4
実施例 6	LiAlO_2
実施例 7	Li_5AlO_4
実施例 8	Li_2CO_3
実施例 9	LiGaO_2
実施例 10	Li_2SO_4

【0046】

さらに、第3工程として、上記で得られた固体電解質層13上に、当該固体電解質層13からはみ出さないように10mm×10mmの大きさの窓を有するメタルマスクを配置し、rfマグネトロンスパッタ法で白金からなる膜を形成し、膜厚0.5μmの白金集電体層14を得た。

【0047】

《比較例1》

第2工程において、ターゲットとしてオルトリン酸リチウムを用い、実施例1と同様の方法により窒化リン酸リチウム ($\text{Li}_{2.8}\text{P O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$) からなる固体電解質薄膜を形成し、膜厚1.0μmの固体電解質を得た。この第2工程以外は、実施例1と同様の方法により試験セルを作製した。

【0048】

[評価]

固体電解質膜の耐水性を評価するために、上記で作製した実施例1～10および比較例1の各試験セルを、それぞれ湿度が50%、温度が20℃の恒温槽中で2週間保存した。そして、各実験用セルについて、作製直後、1日保存後、2日

保存後、1週間保存後、および2週間保存後に、それぞれ交流インピーダンス測定を行い、イオン伝導度の経時変化を調べた。交流インピーダンス測定条件として、平衡電圧はゼロ、振幅は $\pm 10\text{ mV}$ 、および周波数は $10^5 \sim 0.1\text{ Hz}$ とした。その測定結果よりイオン伝導度を決定した。

【0049】

その評価結果を表3に示す。なお、イオン伝導度は、試験セル作製直後のインピーダンス測定結果から得られたイオン伝導度を100とし、これに対する指数として示した。

【0050】

【表3】

	作製直後	1日後	2日後	1週間後	2週間後
実施例1	100.00	96.36	94.09	90.91	90.00
実施例2	100.00	93.53	89.41	87.65	87.06
実施例3	100.00	90.90	84.30	80.99	80.17
実施例4	100.00	85.33	78.67	74.67	74.67
実施例5	100.00	94.81	92.45	90.57	90.09
実施例6	100.00	90.98	86.89	83.61	82.79
実施例7	100.00	94.53	91.05	88.06	87.56
実施例8	100.00	88.28	82.07	77.93	77.24
実施例9	100.00	92.50	86.67	83.33	82.50
実施例10	100.00	84.44	80.74	77.04	76.30
比較例1	100.00	71.43	50.00	35.71	14.29

【0051】

表3より、実施例1～10の固体電解質では、湿潤雰囲気中で保存してもイオン伝導度の大きな低下はなかった。しかし、リチウム酸素酸塩の窒化物を含まない比較例1の固体電解質では、保存後に大きくイオン伝導性が低下した。

これより、実施例1～10では、固体電解質の劣化が抑制されていることがわかった。

【0052】

《実施例 11～19》

第 3 工程において、ターゲットであるリチウム酸素酸塩としてオルトケイ酸リチウムを用い、固体電解質中におけるオルトケイ酸リチウムの窒化物 ($\text{Li}_{3.8}\text{SiO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$) の含有量を 0.5～99 モル% の範囲で種々に変化させた以外は、実施例 1 と同様の方法により、表 4 に示す固体電解質層を得た。この第 2 工程以外は実施例 1 と同様の方法により試験セルを作製した。

【0053】

【表 4】

	固体電解質
実施例 11	$0.995 \text{ Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3}-0.005\text{Li}_{3.8}\text{SiO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$
実施例 12	$0.99 \text{ Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3}-0.01\text{Li}_{3.8}\text{SiO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$
実施例 13	$0.95 \text{ Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3}-0.05\text{Li}_{3.8}\text{SiO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$
実施例 14	$0.9 \text{ Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3}-0.1\text{Li}_{3.8}\text{SiO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$
実施例 15	$0.8 \text{ Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3}-0.2\text{Li}_{3.8}\text{SiO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$
実施例 16	$0.5 \text{ Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3}-0.5\text{Li}_{3.8}\text{SiO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$
実施例 17	$0.4\text{Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3}-0.6\text{Li}_{3.8}\text{SiO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$
実施例 18	$0.1 \text{ Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3}-0.9\text{Li}_{3.8}\text{SiO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$
実施例 19	$0.01\text{Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3}-0.99\text{Li}_{3.8}\text{SiO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$

【0054】

そして、実施例 1 と同様の方法により各試験セルについて評価を行った。なお、インピーダンス測定は、実施例 1 と同様の条件で、試験セルの作製直後と 2 週間保存後に行った。その評価結果を表 5 に示す。なお、イオン伝導度は、試験セル作製直後におけるイオン伝導度を 100 とし、これに対する指数として示した。

【0055】

【表 5】

	作製直後	2 週間後
実施例 1 1	100.00	31.23
実施例 1 2	100.00	73.64
実施例 1 3	100.00	83.18
実施例 1 4	100.00	88.18
実施例 1 5	100.00	90.00
実施例 1 6	100.00	90.45
実施例 1 7	100.00	89.91
実施例 1 8	100.00	89.09
実施例 1 9	100.00	87.27

【0056】

さらに、試験セルの作製直後における評価結果を表 6 に示す。なお、イオン伝導度は、実施例 1 1 のイオン伝導度を 100 とし、これに対する指数として示した。

【0057】

【表 6】

	作製直後
実施例 1 1	100.00
実施例 1 2	100.00
実施例 1 3	97.73
実施例 1 4	95.45
実施例 1 5	86.36
実施例 1 6	84.09
実施例 1 7	59.09
実施例 1 8	34.09
実施例 1 9	32.73

【0058】

表 5 より、オルトケイ酸リチウムの窒化物の含有量が 1 モル%以上では、湿潤

雰囲気での保存後においてイオン伝導度の大きな低下はなかった。特に、この窒化物の含有量が10～99モル%では、イオン伝導度の低下がさらに抑制されていた。しかし、オルトケイ酸リチウムの窒化物の含有量が0.5モル%では、保存後に大きくイオン伝導性が低下した。

また、表6よりオルトケイ酸リチウムの窒化物の含有量が50モル%以下で高いイオン伝導性が得られた。

【0059】

このことから、窒化リン酸リチウムとオルトケイ酸リチウムの窒化物 ($\text{Li}_{3.8}\text{SiO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$) とを含む本発明に係る固体電解質が、この窒化物を1～99モル%含有することが好ましいことがわかった。この中でも、10～99モル%含有することがより好ましく、さらにこの窒化物を10～50モル%含有することが特に好ましいことがわかった。

【0060】

《実施例20～26》

第2工程において、ターゲットであるリチウム酸素酸塩としてゲルマン酸リチウムを用い、ゲルマン酸リチウムの窒化物 ($\text{Li}_{3.8}\text{GeO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$) の含有量を0.5～99モル%の範囲で種々に変化させた以外は、実施例1と同様の方法により、表7に示す固体電解質層を得た。この第2工程以外は、実施例1と同様の方法により試験セルを作製した。

【0061】

【表7】

	固体電解質
実施例20	$0.995 \text{Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3} - 0.005 \text{Li}_{3.8}\text{GeO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$
実施例21	$0.90 \text{Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3} - 0.01 \text{Li}_{3.8}\text{GeO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$
実施例22	$0.99 \text{Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3} - 0.1 \text{Li}_{3.8}\text{GeO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$
実施例23	$0.8 \text{Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3} - 0.2 \text{Li}_{3.8}\text{GeO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$
実施例24	$0.5 \text{Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3} - 0.5 \text{Li}_{3.8}\text{GeO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$
実施例25	$0.4 \text{Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3} - 0.6 \text{Li}_{3.8}\text{GeO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$
実施例26	$0.01 \text{Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3} - 0.99 \text{Li}_{3.8}\text{GeO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$

【0062】

そして、実施例 1 と同様の方法により各試験セルについて評価を行った。インピーダンス測定は、実施例 1 と同様の条件で、試験セルの作製直後と 2 週間保存後に行った。その評価結果を表 8 に示す。なお、イオン伝導度は、試験セル作製直後のイオン伝導度を 100 とし、これに対する指数として示した。

【0063】

【表 8】

	作製直後	2 週間後
実施例 20	100.00	32.41
実施例 21	100.00	76.42
実施例 22	100.00	87.26
実施例 23	100.00	90.09
実施例 24	100.00	89.15
実施例 25	100.00	88.68
実施例 26	100.00	84.91

【0064】

さらに、試験セルの作製直後における評価結果を表 9 に示す。なお、イオン伝導度は、実施例 20 のイオン伝導度を 100 とし、これに対する指数として示した。

【0065】

【表 9】

	作製直後
実施例 20	100.00
実施例 21	100.00
実施例 22	97.67
実施例 23	86.05
実施例 24	83.72
実施例 25	60.47
実施例 26	38.14

【0066】

ゲルマン酸リチウムの窒化物の含有量が1モル%以上では、湿潤雰囲気での保存後においてイオン伝導度の大きな低下はなかった。特に、この窒化物の含有量が10～99モル%では、イオン伝導度の低下がさらに抑制されていた。しかし、ゲルマン酸リチウムの窒化物の含有量が0.5モル%の場合は、保存後に大きくイオン伝導性が低下した。

また、表9よりオルトケイ酸リチウムの窒化物の含有量が50モル%以下で高いイオン伝導性が得られた。

【0067】

このことから、窒化リン酸リチウムとゲルマン酸リチウムの窒化物 ($\text{Li}_{3.8}\text{GeO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$) とを含む本発明に係る固体電解質が、この窒化物を1～99モル%含有することが好ましいことがわかった。この中でも、10～99モル%含有することがより好ましく、さらにこの窒化物を10～50モル%含有することが特に好ましいことがわかった。

【0068】

《実施例27～29》

第2工程において、ターゲットであるリチウム酸素酸塩として、SiおよびGeを含むリチウム酸素酸塩、ゲルマン酸リチウムとホウ酸リチウムの混合物、ならびにBおよびAlを含むリチウム酸素酸塩をそれぞれ用いた。そして、固体電解質が、SiおよびGeを含むリチウム酸素酸塩の窒化物 ($\text{Li}_{3.8}\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$) (実施例27)、ゲルマン酸リチウムの窒化物 ($\text{Li}_{3.8}\text{GeO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$) とホウ酸リチウムの窒化物 ($\text{Li}_{0.8}\text{BO}_{1.45}\text{N}_{0.3}$) との混合物 (混合モル比=1:1) (実施例28)、ならびにBおよびAlを含むリチウム酸素酸塩の窒化物 ($\text{Li}_{0.8}\text{B}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.45}\text{N}_{0.3}$) (実施例29) を20モル%含有するようにした以外は、実施例1と同様の方法により、表10に示す固体電解質層をそれぞれ得た。この第2工程以外は、実施例1と同様の方法により、試験セルをそれぞれ作製した。

【0069】

【表 10】

	固体電解質
実施例 27	$0.8 \text{ Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3}-0.2\text{Li}_{3.8}\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$
実施例 28	$0.8 \text{ Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3}-0.1\text{Li}_{3.8}\text{GeO}_{3.45}\text{N}_{0.3}-0.1\text{Li}_{0.8}\text{BO}_{1.45}\text{N}_{0.3}$
実施例 29	$0.8 \text{ Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3}-0.2\text{Li}_{3.8} \text{ B}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$

【0070】

そして、実施例 1 と同様の方法により各試験セルについて評価を行った。なお、インピーダンス測定を、実施例 1 と同様の条件で、試験セルの作製直後と 2 週間保存後に行った。その評価結果を表 11 に示す。なお、イオン伝導度は、試験セル作製直後のイオン伝導度を 100 とし、これに対する指数として示した。

【0071】

【表 11】

	作製直後	2 週間後
実施例 27	100.00	90.05
実施例 28	100.00	84.91
実施例 29	100.00	81.60

【0072】

表 11 より、リチウム酸素酸塩の窒化物が 2 種類の原子を含む場合や 2 種類の窒化物を混合した場合においても、湿潤雰囲気での保存後におけるイオン伝導度の大きな変化はなかった。

【0073】

《実施例 30～39》

本発明の固体電解質を用いた全固体電池を評価するため、図 2 に示す構成の全固体電池を以下に示す手順で作製した。

【0074】

第 1 工程として、表面粗さが 30 nm 以下の表面が酸化された鏡面のシリコン基板 11 における所定の位置に、20 mm×12 mm の大きさの窓を有するメタ

ルマスクを配置し、rf マグネトロンスパッタ法により白金からなる膜を形成し、膜厚 $0.5 \mu\text{m}$ の第1集電体22を得た。

【0075】

次に、第2工程として、上記で得られた第1集電体22上に、 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ の大きさの窓を有するメタルマスクを配置し、rf マグネトロンスパッタ法によりコバルト酸リチウム (LiCoO_2) からなる薄膜を形成し、膜厚 $1.0 \mu\text{m}$ の第1電極(正極層)23を得た。

【0076】

次に、第3工程として、上記で得られた第1電極23上に、 $15\text{mm} \times 15\text{mm}$ の大きさの窓を有するメタルマスクを配置し、rf マグネトロンスパッタ法により窒化リン酸リチウム ($\text{Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$) と表12に示すリチウム酸素酸塩の窒化物とからなる薄膜を形成し、膜厚 $1.0 \mu\text{m}$ の固体電解質24を得た。

【0077】

【表12】

	リチウム酸素酸塩の窒化物
実施例30	$\text{Li}_{3.8}\text{SiO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$
実施例31	$\text{Li}_{1.8}\text{SiO}_{2.45}\text{N}_{0.3}$
実施例32	$\text{Li}_{0.8}\text{BO}_{1.45}\text{N}_{0.3}$
実施例33	$\text{Li}_{1.8}\text{GeO}_{2.45}\text{N}_{0.3}$
実施例34	$\text{Li}_{3.8}\text{GeO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$
実施例35	$\text{Li}_{0.8}\text{AlO}_{1.45}\text{N}_{0.3}$
実施例36	$\text{Li}_{4.8}\text{AlO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$
実施例37	$\text{Li}_{1.8}\text{CO}_{2.45}\text{N}_{0.3}$
実施例38	$\text{Li}_{0.8}\text{GaO}_{1.45}\text{N}_{0.3}$
実施例39	$\text{Li}_{1.8}\text{SO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$

【0078】

このとき、ターゲットとしてオルトリン酸リチウム (Li_3PO_4) と、表13に示すリチウム酸素酸塩とを用い、スパッタガスには窒素 (N_2) を使用した。

r f マグネトロンスパッタ法の条件として、チャンバー内圧は2.7 Pa、ガス導入量は10 sccm、オルトリン酸リチウムのターゲットにおける r f パワーは200 w、およびスパッタ時間は2時間とした。また、固体電解質中のリチウム酸素酸塩の窒化物の含有量が20モル%となるように、リチウム酸素酸塩のターゲットの r f パワーを制御した。

【0079】

【表13】

	リチウム酸素酸塩
実施例30	Li_4SiO_4
実施例31	Li_2SiO_3
実施例32	LiBO_2
実施例33	Li_2GeO_3
実施例34	Li_4GeO_4
実施例35	LiAlO_2
実施例36	Li_5AlO_4
実施例37	Li_2CO_3
実施例38	LiGaO_2
実施例39	Li_2SO_4

【0080】

第4工程として、上記で得られた固体電解質24上に、10mm×10mmの大きさの窓を有するメタルマスクを配置し、抵抗加熱蒸着法でリチウム金属からなる薄膜を形成し、膜厚0.5 μmの第2電極（負極層）25を得た。

【0081】

さらに、第5工程として、上記で得られた第2電極25上に、20mm×12mmの大きさの窓を有するメタルマスクを配置し、第1集電体22と接触せず、負極層25を完全に覆うように、r f マグネトロンスパッタ法で銅からなる薄膜を形成し、膜厚1.0 μmの第2集電体26を得た。

【0082】

《比較例2》

第3工程において、ターゲットとしてオルトリン酸リチウムを用い、実施例30と同様の方法により窒化リン酸リチウム ($\text{Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$) からなる薄膜を形成し、膜厚 $1.0\ \mu\text{m}$ の固体電解質を得た。この第3工程以外は、実施例30と同様の方法により電池を作製した。

【0083】

[評価]

上記で作製した実施例30～39および比較例2の各全固体電池を、相対湿度が50%、温度が20℃の恒温槽中で2週間保存した。そして、各電池について、作製直後、および2週間保存後に、それぞれ交流インピーダンス測定を行った。交流インピーダンス測定の条件として、平衡電圧はゼロ、振幅は $\pm 10\ \text{mV}$ 、および周波数は $10^5 \sim 0.1\ \text{Hz}$ とした。その測定結果より内部インピーダンスを決定した。

内部インピーダンスの測定結果を表14に示す。なお、内部インピーダンスは、電池の作製直後の内部インピーダンスを100とし、これに対する指数として示した。

【0084】

【表14】

	作製直後	2週間後
実施例1	100.00	111.11
実施例2	100.00	114.86
実施例3	100.00	124.74
実施例4	100.00	133.93
実施例5	100.00	110.99
実施例6	100.00	118.81
実施例7	100.00	114.20
実施例8	100.00	129.46
実施例9	100.00	121.21
実施例10	100.00	131.07
比較例2	100.00	700.00

【0085】

表14より、実施例30～39の電池では、湿潤雰囲気中で保存しても内部インピーダンスに大きな変化は見られなかった。しかし、リチウム酸素酸塩の窒化物を含まない比較例2の電池では、保存後に固体電解質が劣化したため、著しく内部インピーダンスが増大した。

これより、実施例30～39では、固体電解質の劣化が抑制されていることがわかった。

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、湿潤雰囲気下において劣化しにくい固体電解質を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施例における固体電解質評価用試験セルの概略縦断面図である。

【図2】

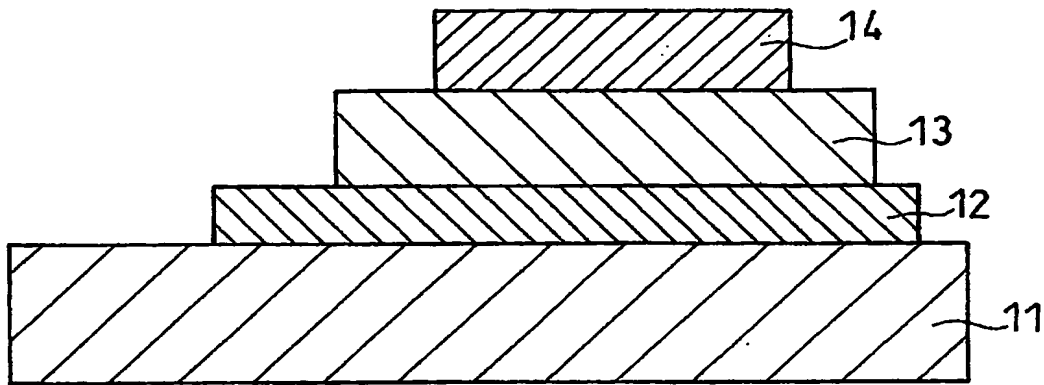
本発明の実施例における全固体電池の概略縦断面図である。

【符号の説明】

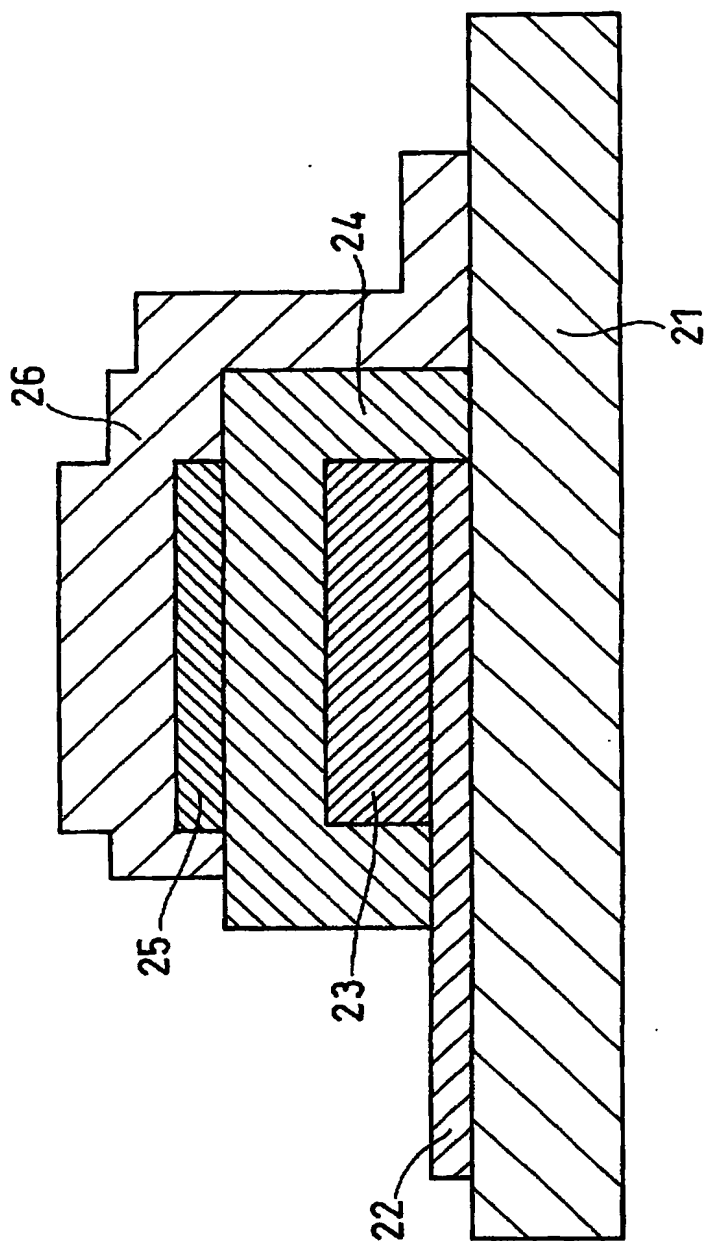
- 11 シリコン基板
- 12、14 白金集電体層
- 13 固体電解質層
- 21 基板
- 22 第1集電体
- 23 第1電極
- 24 固体電解質
- 25 第2電極
- 26 第2集電体

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 湿潤雰囲気下において劣化しにくい固体電解質を提供する。

【解決手段】 固体電解質が、窒化リン酸リチウムとリチウム酸素酸塩の窒化物とを含む。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-184625
受付番号	50301076650
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 6月30日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 6月27日
-------	-------------

特願 2 0 0 3 - 1 8 4 6 2 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社